

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

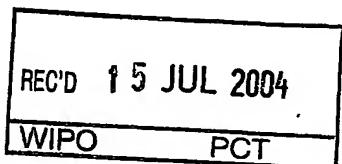
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号
Application Number: 特願 2003-186045

[ST. 10/C]: [JP 2003-186045]

出願人
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー

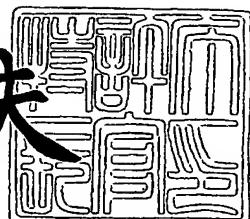


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 TY150604P1
【提出日】 平成15年 6月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 67/02
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャパンエナジー内
【氏名】 古田 智史
【特許出願人】
【識別番号】 000231109
【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー
【代表者】 高萩 光紀
【代理人】
【識別番号】 100096367
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤吉 一夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 007928
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0216031
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エステル交換反応によるエステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料エステルとアルコールを、非晶質ジルコニウム酸化物とジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物を含む触媒に接触させることによるエステル交換反応によりエステルを製造するエステルの製造方法。

【請求項2】 液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを固体酸触媒に接触させる請求項1記載のエステルの製造方法。

【請求項3】 原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールである請求項1記載のエステルの製造方法。

【請求項4】 触媒中の非晶質ジルコニウム酸化物が20～90重量%であり、IV族金属酸化物が80～10重量%の酸化チタンである請求項1記載のエステルの製造方法。

【請求項5】 触媒中の非晶質ジルコニウム酸化物が80～98重量%であり、IV族金属酸化物が20～2重量%の酸化珪素である請求項1記載のエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドなどの原料エステルから、エステル交換反応により脂肪酸エステルなどのエステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エステル交換反応は、例えば、脂肪酸とグリセリンのエステルである油脂を原料として、脂肪酸エステルを製造するために用いられる。触媒としては、苛性ソーダなどのアルカリ触媒、亜鉛触媒、リバーゼなどが用いられる。また、触媒を添加せずに超臨界状態で反応行わせることも提案されている。

【0003】

【特許文献1】 特開平9-235573号公報

【特許文献2】 特開平7-197047号公報

【特許文献3】 特開2000-143586号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

苛性ソーダなどのアルカリ触媒を用いた場合には、反応時間が長く、また、反応後に触媒の分離工程が必要となる。また、原料が遊離脂肪酸を大量に含む場合には、それを除去するための前処理が必要である。あるいは、鹼化反応が起こるためエステル交換反応が進まないなどの課題があった。亜鉛触媒を用いた場合や超臨界状態の反応では、一般に、高圧下で反応が必要であった。

【0005】

本発明は、エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を進行させることができるエステル交換反応によるエステルの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、原料エステルとアルコールを、非晶質ジルコニウム酸化物とジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物を含む触媒に接触させることによりエステル交換反応が進むことを見出した。この場合に、液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを固体酸触媒に接触させること、原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールであることが好ましい。ジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物としては、チタン、珪素、ゲルマニウム、スズなどの酸化物が好ましい。

【0007】

【発明の効果】

本発明によれば、常圧程度の圧力下で、短時間にエステル交換反応を進行することができ、かつ、生成物と触媒の分離も容易である。したがって、目的とするエステルを効率よく生産することが可能となる。

【0008】

【発明を実施するための最良の形態】**〔原料エステル〕**

本発明に用いられる原料エステルは、エステル化合物を主成分とするものであればよく、多価エステルでもよい。特には飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸（カルボン酸の炭素数が8～24程度）のグリセリドが好ましく用いられる。具体的には油脂類といわれるトリグリセリドが好ましく用いられる。このような油脂類としては、大豆油、ヤシ油、オリーブ油、ラッカセイ油、棉実油、ゴマ油、バーム油、ひまし油などの植物性油脂や、牛脂、豚脂、馬脂、鯨油、イワシ油、サバ油などの動物性油脂があげられる。原料エステル中に遊離脂肪酸を0重量%～30重量%、特には1重量%～20重量%含んでいてもよい。

【0009】**〔アルコール〕**

本発明に用いられるアルコールとしては、炭素数が1から3のアルコール、特には、メタノール、エタノールが好ましく用いられるが、多価アルコールでもよい。

【0010】**〔触媒〕**

本発明で用いる触媒は、非晶質のジルコニウム酸化物を主成分とし、ジルコニウム酸化物の含有量は10～95重量%、特には40～80重量%が好ましい。ここで、非晶質であるとは、X線回折（XRD）により、回折ピークが実質的ないことである。具体的には、回折ピークの強度が検出限界以下であるか、または、結晶性ジルコニウム酸化物による回折強度を100とした場合に、2以下のピークしか検出されないことである。

【0011】

本発明で用いる触媒は、ジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物を含むが、このような酸化物としては、酸化チタン、酸化珪素などを用いることができる。酸化チタンの場合の含有量は5～90重量%、特には10～60重量%が好ましく、また、酸化珪素の場合の含有量は1～20重量%、特には、2～10重量%が好ましい。触媒成分としてI～II族、V～VII族の元素の含有量は合計

で1重量%以下、特には0.2重量%以下と実質的に含まれていないことが好ましい。また、必要に応じてVIII族金属を触媒100重量部に対して0.1~5重量部添加してもよく、この他にホウ素、アルミニウム酸化物、イットリウム酸化物、ランタニド系列金属酸化物などのIII族金属酸化物をバインダーとして、触媒100重量部に対して1~100重量部使用しても構わない。

【0012】

本発明で用いる触媒の平均粒径は2~200μm、特には4~40μmが好ましく、比表面積は100~400m²/g、特には150~400m²/gが好ましく、また、中央細孔直径D₅₀は2~10nm、特には2~8nmが好ましい。なお、比表面積、中央細孔直径は、窒素急吸脱着法により測定できる。

【0013】

本発明で用いる触媒となる複合酸化物粉体は、一般に入手可能であり、例えば第一稀元素化株式会社から購入することができる。なお、エステル交換反応用触媒となる複合酸化物粉体として、チタン酸化物とシリコン、スズなどのチタン以外のIV族金属酸化物を含む複合酸化物粉体を用いることもできる。

【0014】

〔エステル交換反応〕

反応温度は、原料エステルが液相状態にあり、アルコールが気相状態となる温度であり、具体的には、100℃以上、特には150~350℃が好ましい。反応圧力は特に限定されないが、0.5~2気圧程度の大気圧においても十分に反応は進行する。反応時間も限定されるものではないが、バッチ式反応において0.1~1時間程度、流通式反応においては、WHSV(重量空間速度)0.5~5程度で生成物を十分に得ることができる。本反応により製造されたエステルは、触媒との分離の容易さから、液相で得られることが好ましい。反応形式は、バッチ式、流動式などを用いることができる。本発明の触媒は、固定床として用いることが好ましく、生成物には含まれることなく、分離回収される。

【0015】

【実施例】

以下、実施例により詳細に説明する。

【0016】

触媒として用いた第一稀元素化株式会社製の複合酸化物の性状を表1にまとめ る。また、比較のために、酸化ジルコニウム粉末（英國MEL社製試薬）を40 0℃で2時間空气中で焼成したもの（Z-1）を用いた。なお、X線回折ピーク の有無は、理学電子製RAD-1C（CuK α 、管電圧30KV、管電流20mA）でスキャン速度4°／分、スキャン幅0.02°で回折ピークが検出限界を超えるピークが検出されたかの有無で決定した。検出限界を超えるピークがない場合、または、焼成した酸化ジルコニウム粉末（Z-1）のピーク強度を100 として、2以下のピークしかない場合は、ピークはないとした。

【0017】

これらの酸化物を触媒とし触媒4gを、上下方向長さ50cm、内径1cmの 固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油（関東化学製）とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後4時間また20時間の時点で測定した。反応条件は、反応温度：200℃、大豆油の原料流量：3.0g／時、メタノールの原料流量：4.4g／時、WHSV：1.85／時とした。

【0018】

エステル交換反応の実験結果を表1に示す。実験例1～6の複合酸化物を触媒として用いた場合に転化率が高く、特に、実験例2，3，4，6の場合にさらに高い転化率であることがわかる。

【0019】

【表1】

実験番号	1	2	3	4	5	6	7
酸化物番号	I-1454	D-1584	I-1455	D-1514	D-1515	I-1457	Z-1
組成 (重量%)							
ZrO ₃	93.08	82.10	70.22	50.02	14.12	85.73	100
TiO ₂	8.82	17.90	28.78	49.98	85.88	0.0	0.0
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	42.7	0.0
平均粒径 (μm)	3.9	4.0	5.82	9.21	112.7	13.1	-
比表面積 (m ² /g)	118.3	201.7	172.7	173.8	115.0	387.9	87
中央細孔径 (nm)	9.34	5.62	5.00	7.17	8.11	2.58	5.6
X線回折 ピーク							
ZrO ₃	あり	なし	なし	なし	なし	なし	あり
TiO ₂	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし
SiO ₂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
結晶率							
4時間後	33%	55%	51%	53%	40%	54%	14%
20時間後	25%	43%	43%	45%	36%	56%	10%

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を進行させることができるエステル交換反応によるエステルの製造方法を提供

【解決手段】 原料エステルとアルコールを、非晶質ジルコニウム酸化物とジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物を含む触媒に接触させることによりエステル交換反応が進むことを見出した。この場合に、液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを固体酸触媒に接触させること、原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールであることが好ましい。ジルコニウム、ハフニウム以外のIV族金属酸化物としては、チタン、珪素、ゲルマニウム、スズなどの酸化物が好ましい。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-186045
【承継人】
【識別番号】 304003860
【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー
【代表者】 高萩 光紀
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 246549
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 履歴事項全部証明書 1
【援用の表示】 特願2003-107241の出願人名義変更届に添付した証明書を援用する
【物件名】 譲渡証 1
【援用の表示】 特願2003-107241の出願人名義変更届に添付した証明書を援用する

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-186045
受付番号	50400291402
書類名	出願人名義変更届
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成16年 3月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月24日

特願 2003-186045

出願人履歴情報

識別番号

[000231109]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1993年12月 8日

名称変更

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
株式会社ジャパンエナジー

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2004年 1月 27日

名称変更

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
ジャパンエナジー電子材料株式会社

特願2003-186045

出願人履歴情報

識別番号 [304003860]

1. 変更年月日 2004年 1月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏名 株式会社ジャパンエナジー